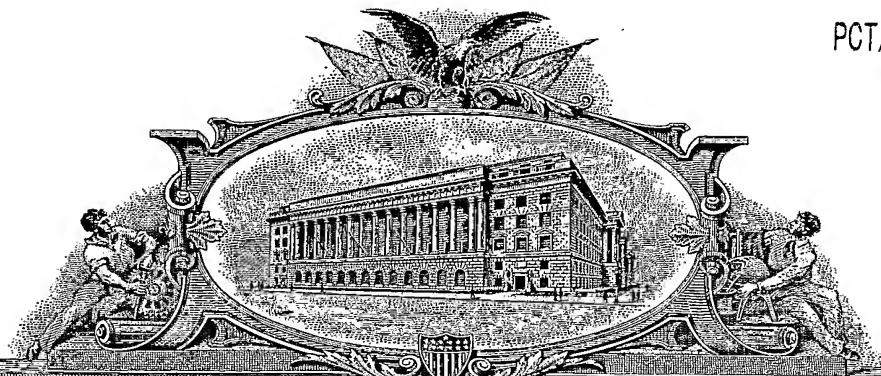
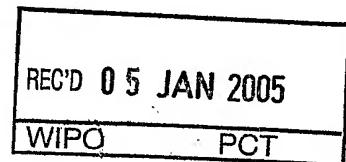


08.12.2004

**THE UNITED STATES OF AMERICA****TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office****October 20, 2004**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

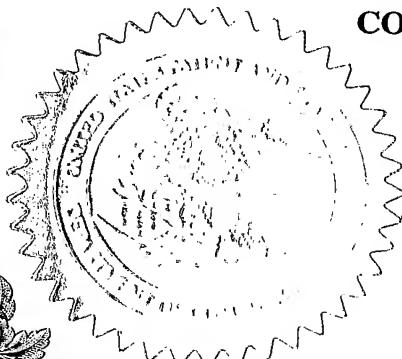
**APPLICATION NUMBER: 60/529,106
FILING DATE: December 15, 2003**



**PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)**

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

**N. WOODSON
Certifying Officer**



PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

19587 U.S. PTO
60/329106

121503

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Tamami KOYAMA		Chiba	Japan
Kunio KONDOH		Chiba	Japan

 Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto**TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)**

POLYMER FOR ANODE BUFFER LAYER, SOLUTION FOR COATING ANODE BUFFER LAYER AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

Specification (Japanese language)	Number of Pages	fifteen (15)	<input type="checkbox"/> CD(s), Number _____
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets	one (1)	<input type="checkbox"/> Other (specify) _____
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- No.
- Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE Bruce E. Kramer

DATE December 15, 2003

TYPED or PRINTED NAME Bruce E. KramerREGISTRATION NO. 33,725TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P78966**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】明細書

【発明の名称】陽極バッファー層用重合体、陽極バッファー層塗布用溶液及び有機発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は有機発光素子 (Organic Light Emitting Device; 以下OLEDと略記することがある。) の陽極バッファー層に関する。さらに詳しく言えば、有機発光素子 (OLED) の陽極バッファー層用重合体、その重合体を含む有機発光素子の陽極バッファー層塗布用溶液、及び前記重合体を用いた陽極バッファー層を有する有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

現在開発されている高分子型有機発光素子の素子構成としては、透明基板側から順次、陽極 (透明) / 陽極バッファー層 / 発光層 / 陰極を設けたものが代表的である。ここで、陽極バッファー層は陽極表面を平坦化して電気的短絡防ぐ目的、また発光層から陽極へのホール注入に対する注入障壁を緩和する目的で挿入される。

この陽極バッファー層としては、現在、導電性高分子材料であるポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) とポリスチレンスルホン酸 (PSS) の混合体が広く用いられている。しかし、この陽極バッファー層には、外来ドーパントとして含まれているポリスチレンスルホン酸が発光層に侵入して発光層を劣化させるという問題点が存在する。

【0003】

このような陽極バッファー層中に含まれる外来ドーパントが引き起こす問題に関しては、特表2003-509816号公報 (特許文献1) に外来ドーパントを含まない自己ドープ型導電性高分子を陽極バッファー層に用いる方法が開示されている。同公報には、自己ドープ型導電性高分子のバックボーンを形成しうる好適な真性導電性高分子として、ポリアニリン類、ポリ (フェニレンビニレン) 類、ポリチオフェン類、ポリイソチアナフテニン類、ポリ (p-フェニレン) 類などが例示されている。また、好適な自己ドープ型導電性高分子としては、自己ドープ型ポリアニリン、自己ドープ型ポリピロール、自己ドープ型ポリチオフェンを挙げており、中でも自己ドープ型スルホン化ポリアニリンについての実施形態及び実施例を挙げて最も好ましいとしている。

【0004】

【特許文献1】特表2003-509816号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のように、従来の陽極バッファー層の外来ドーパントによる発光層劣化の問題に対しては、特表2003-509816号公報に自己ドープ型スルホン化ポリアニリンを陽極バッファー層として使用することが提案されているが、ポリアニリン自体の導電性が10-1~10-3 S/cm程度と陽極バッファー層として満足できるレベルではなく、また塗布溶液として用いる水溶液の酸性度が高い状態 (pH 3以下) でしか十分な導電性を示さない。

さらに、同公報に好適な例として示されている他の導電性高分子構造については実施形態は全く示されていない。従って、陽極バッファー層の外来ドーパントによる発光層劣化の問題に対しては、現状では自己ドープ型導電性高分子の使用が提案されてはいるものの、実際の素子で使用可能なものは存在しない。

そこで、本発明では、上記のような高分子型有機発光素子における陽極バッファー層の問題点に対し、実用に耐える陽極バッファー層用の自己ドープ型導電性高分子材料及びこれを用いた有機発光素子を提供することを課題の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

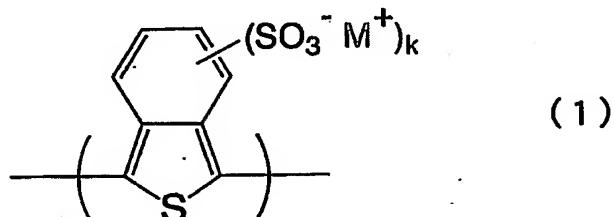
本発明者らは、上記の課題を解決すべく種々検討した結果、水溶液状態における酸性度が低い自己ドープ型導電性高分子材料を陽極バッファー層として用いた場合に素子特性が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の有機発光素子に関する。

1. 1質量%水溶液におけるpHが3~7である自己ドープ型導電性高分子からなることを特徴とする有機発光素子の陽極バッファー層用重合体。

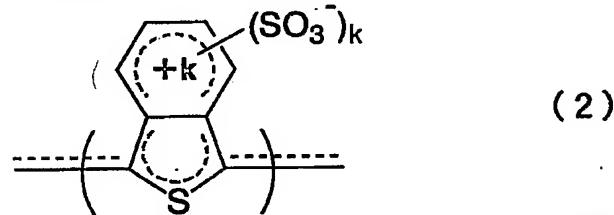
2. 式(1)

【化1】



〔式中、M⁺は水素イオン、アルカリ金属イオンまたは第4級アンモニウムイオンを表わし、kは1または2である。また、芳香環上の水素が結合している位置は置換基で置換されていてもよい。〕及び/または式(2)

【化2】



〔式中、kは1または2であり、+kは正電荷の数を表わし、芳香環上の水素が結合している位置は置換基で置換されていてもよい。〕

で示されるモノマー単位を含む前記1に記載の陽極バッファー層用重合体。

3. 重量平均分子量が1,000~200,000である前記2に記載の陽極バッファー層用重合体。

4. 前記1乃至3のいずれかに1項に記載の重合体を含む有機発光素子の陽極バッファー層塗布用溶液。

5. 一対の陽極と陰極の間に、少なくとも一層の発光層を有する有機発光素子において、前記陽極に隣接する層が前記1乃至3のいずれかに1項に記載の陽極バッファー層用重合体を含む陽極バッファー層である有機発光素子。

6. 前記発光層が蛍光発光性高分子材料からなる前記5に記載の有機発光素子。

7. 前記発光層が燐光発光性高分子材料からなる前記5に記載の有機発光素子。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して具体的に説明する。

図1は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間に陽極バッファー層、発光層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1) 陽極バッファー層/ホール輸送層/発光層、2) 陽極バッファー層/発光層/電子輸送層、3) 陽極バッファー層/ホール輸送層/発光層/電子輸送層、4) 陽極バッファー層/ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、5) 陽極バッファー層/ホール輸送材料、発光材料を含む層、6) 陽極バッファー層/発光材料、電子輸送材料を含む層、を設けた素子構成などを挙げることができる。また、図1に示した発光層は1層であるが、発光層を2層以上有していてもよい。

【0008】

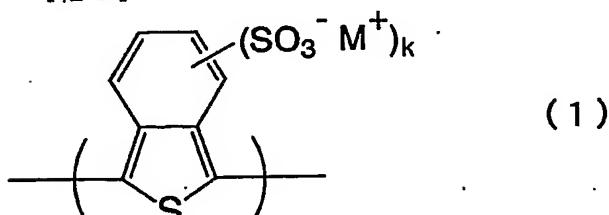
本発明の第1の形態は、1質量%水溶液におけるpHが3~7である自己ドープ型導電性高分子から成る陽極バッファー層用重合体を提供するものである。

自己ドープ型導電性高分子の1質量%の水溶液におけるpHの更に好ましい範囲は4~6である。

【0009】

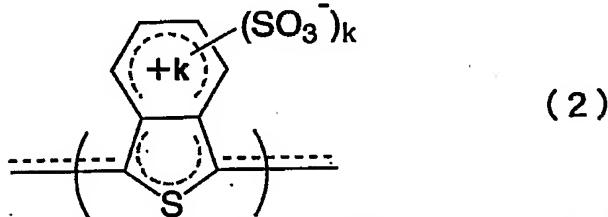
本発明の第1の形態における陽極バッファー層用重合体の好適な化学構造としては、例えば、式(1)で示されるモノマー単位、

【化3】



〔式中、M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを示す。kは1または2である。〕
及び/またはこれを電気化学的にドーピングすることにより得られる、式(2)で示されるモノマー単位から成る重合体を挙げることができる。

【化4】



〔式中、kは1または2であり、+kは正電荷の数を表す。〕

【0010】

式(1)及び式(2)で示されるモノマー単位はスルホン酸基を1個または2個有するが、結合する位置は、4位、5位、6位、7位のいずれであってもよい。

式(1)におけるM⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、第4級アンモニウムイオンを表すが、これらのカチオンのうち異なるものを二種類以上含む混合物であってもよい。

【0011】

アルカリ金属イオンとしては、例えばNa⁺、Li⁺、K⁺が挙げられる。

第4級アンモニウムイオンは、N(R¹)(R²)(R³)(R⁴)⁺で示される。R¹~R⁷はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキルまたはアリール基であってもよい。

【0012】

このようなN(R¹)(R²)(R³)(R⁴)⁺で表わされる第4級アンモニウムのカチオンとしては、例えばNH₄⁺、NH(CH₃)₃⁺、NH(C₆H₅)₃⁺、N(CH₃)₂(CH₂OH)(CH₂-Z)⁺等の非置換またはアルキル置換もしくはアリール置換型カチオンが用いられる(但し、Zは化学式量が600以下の任意の置換基を表し、例えば、p-フェノキシ基、p-ジフェニレンオキシ基、p-アルコキシジフェニレンオキシ基、p-アルコキシフェニルアゾフェノキシ基等の置換基である。)。なお、通常のイオン交換樹脂を用いて特定のカチオンに変換することができる。

【0013】

$R^1 \sim R^4$ のアルキル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合等を任意に含んでもよい。

【0014】

式(2)で示されるモノマー単位は式(1)で示されるモノマー単位を電気化学的に酸化ドーピングすることにより得られるものである。これは自己ドープされた状態であり、芳香環及び主鎖部分に広がる $+k$ の電荷とスルホン酸基の $-k$ の電荷により電気的中性の条件が保たれている。

【0015】

式(1)及び式(2)で示されるモノマー単位は置換基を有していてもよい。置換基が結合する位置は、スルホン酸基が結合した位置を除く4位、5位、6位、7位のうちのいずれでもよく、同じ置換基または異なる置換基が複数結合していてもよい。

【0016】

具体的な置換基の種類としては、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を挙げることができる。ここで、前記アルキル基及び前記アルコキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合、チオエーテル結合を任意に含有してもよい。

【0017】

本発明の式(1)または式(2)で示される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-デシル-5-スルホイヘキシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-クロロ-5-スルホイエトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブロモ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-トリフルオロメチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル等、もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0018】

本発明の陽極バッファー層用重合体は、上記式(1)または式(2)で示される1種類のモノマー単位からなる単一重合体であってもよく、また式(1)または式(2)で示される複数種類のモノマー単位から成る共重合体であってもよく、更には式(1)または式(2)で示される1種類以上のモノマー単位と、スルホン酸基を有しないπ電子共役系の1種類以上のモノマー単位との共重合体であってもよい。

【0019】

前記スルホン酸基を有しないπ電子共役系のモノマー単位としては、ビニレン、イソチアナフテニレン、イソベンゾフリレン、イソベンゾインドリレン、チエニレン、ピロリレン、フリレン、イミノフェニレン、フェニレンなどを例示することができる。また、これらのモノマー単位が複数種類含まれていてもよい。

【0020】

本発明の陽極バッファー層用重合体はスルホン酸基を有するため、水溶性の性質が現れ、スルホン酸基を多く有するほど水溶性の程度も大きくなる。陽極バッファー層用重合体が水溶性で有機溶媒に不溶であるということは、現在使用しうる高分子系発光材料の殆どが有機溶剤に可溶で水には不溶であることから、陽極バッファー層の上に発光層を塗布により積層することを可能にするもので、有機発光素子を作製する上で極めて有利な点である。

【0021】

本発明の陽極バッファー層用重合体が、上記式（1）または式（2）で示される1種類以上のモノマー単位と、スルホン酸基を有しないπ電子共役系の1種類以上のモノマー単位との共重合体である場合には、重合体全体に対する上記式（1）または式（2）で示されるモノマー単位の合計のモル分率は0.2～1の範囲が好ましく、0.5～1の範囲がより好ましい。

【0022】

本発明の陽極バッファー層用重合体は式（1）及び／または式（2）で示されるモノマー単位を含むものであるが、式（2）で示されるモノマー単位の割合、すなわち自己ドープ状態のモノマー単位の割合が多いほど導電性が高くなり、低電圧でホールが注入できるため、素子の駆動電圧を低下させることが可能となる。しかし、たとえ陽極バッファー層用重合体に式（2）で示されるモノマー単位が全くなく、式（1）で示されるモノマー単位しかない場合でも、実際に有機発光素子を作製して通電した場合には、陽極から陽極バッファー層へホールが注入されるため、陽極バッファー層中の式（1）で示されるモノマー単位は酸化されてドーピング状態、すなわち式（2）で示されるモノマー単位に変換される。従って、式（1）で示されるモノマー単位のみからなる重合体も本発明の陽極バッファー層として使用できるものであり、式（1）及び／または式（2）で示されるモノマー単位を含むものであれば、本発明の陽極バッファー層として特に制限なく使用することができる。

【0023】

本発明に使用される自己ドープ型の重合体の分子量は、重量平均分子量で1,000～200,000の範囲が好ましく、5,000～100,000の範囲がより好ましい。

本発明に使用される自己ドープ型の重合体の特に好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルの重合体、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルを80モル%以上含有するランダムコポリマー、ポリ（5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-*c o*-イソチアナフテン-1, 3-ジイル）等とそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0024】

本発明の陽極バッファー層用重合体の中で、式（1）または式（2）で示されるモノマー単位からなる单一重合体であるポリ（イソチアナフテンスルホン酸）は、他の公知のスルホン酸を有する導電性高分子、例えばアルカンスルホン酸基を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体などと比較して、半導体としてのバンドギャップが約1.0 eVと小さく、低いドーピングレベルで導電性を示し、その導電状態が極めて安定に得られるという特徴を有する。そのため、特にドーピング時には可視光の吸光度が小さくなるため、安定性の優れた透明な陽極バッファー層が得られる。

【0025】

式（1）及び／または式（2）で示されるモノマー単位からなる重合体、及び式（1）または式（2）で示される1種類以上のモノマー単位とスルホン酸基を有しないπ電子共役系の1種類以上のモノマー単位との共重合体は、特開平6-49183号公報及び特開平7-48438号公報に開示されている方法に従って製造することができる。上記公報の方法によれば、式（1）及び／または式（2）で示されるモノマー単位からなる重合体は、式（3）または式（4）で示される化合物を発煙硫酸のようなスルホン化剤と反応させることによって製造される。

【化5】



(3)

〔式中、芳香環上で水素が結合している位置は置換基で置換されていてもよい。〕

【化6】



(4)

〔式中、芳香環上で水素が結合している位置は置換基で置換されていてもよい。〕

【0026】

具体的には、式(3)または式(4)で示される化合物にスルホン化剤を反応させることにより、同一反応液中でカチオン重合反応及びスルホン化反応が起こり、先ず式(1)で示されるモノマー単位(M^+ が H^+ のもの)と式(2)で示されるモノマー単位からなる共重合体が生成する。この共重合体を水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどのアルカリで中和するが、このときのpHの調整範囲は3~7が好ましく、4~6がより好ましい。また、重合反応で得られた重合体のスルホン酸基部分をイオン交換により一旦H型とした後に、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどのアルカリで中和してもよい。とした後に、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどのアルカリで中和してもよい。中和した溶液がこのときのpHの調整範囲は3~7が好ましく、4~6がより好ましい。中和した溶液から水を蒸発させることにより本発明の陽極バッファー層用重合体を得ることができる。

【0027】

本発明の第2の形態は、本発明の第1の形態である陽極バッファー層用重合体を含む陽極バッファー層塗布用溶液である。

本発明の陽極バッファー層用重合体は水溶性であるため、陽極バッファー層塗布用溶液の溶媒は水が好ましい。陽極バッファー層塗布用溶液における重合体の割合は0.1~10質量%が好ましく、0.5~5%がより好ましい。

【0028】

また、陽極バッファー層用溶液は、基板への濡れ性を上げる目的で界面活性剤を含んでよい。使用可能な界面活性剤としては、カルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキル硫酸トリエタノールアミン等のアニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルピリジニウムクロリド等のカチオン系界面活性剤、アルキルカルボキシベタイン等の両性イオン系界面活性剤、カルボン酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン系界面活性剤などを例示することができる。界面活性剤の添加割合は、本発明の陽極バッファー層用重合体に対して、0~100質量%が好ましく、0~30質量%がより好ましい。

【0029】

また、同様に基板への濡れ性を上げる目的で、陽極バッファー層塗布用溶液はメタノール、エタノール、2-ブロバノール等の極性の高いアルコールを含んでもよい。アルコールの添加割合は、陽極バッファー層塗布用水溶液全体に対して0~60質量%が好ましい。

【0030】

陽極バッファー層塗布用溶液は、更にスピンドルコート法、インクジェット法、印刷法など

の成膜プロセスに応じ、それぞれのプロセスに必要な各種の添加剤、例えば増粘剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、光安定剤、滑剤などを含んでいてもよい。

【0031】

本発明の第3の形態は、本発明の第1の形態である陽極バッファー層用重合体を含む陽極バッファー層を有する有機発光素子である。

本発明の有機発光素子における陽極バッファー層は、陽極が形成された基板上に、本発明の第2の形態である陽極バッファー層塗布用溶液を塗布し、その後溶媒を乾燥除去することにより形成することができる。塗布方法としては、スピンドルコート法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などを用いることができる。陽極バッファー層の厚さは10～200nmが好ましく、20～100nmがより好ましい。

【0032】

本発明の有機発光素子における発光層、ホール輸送層、及び電子輸送層に使用する化合物としては、低分子化合物及び高分子化合物のいずれをも使用することができる。本発明の陽極バッファー層が高分子化合物であり、素子作製プロセスを簡素化するという観点から高分子化合物を使用することが好ましい。

【0033】

本発明の有機発光素子の発光層を形成する発光材料としては、大森裕：応用物理、第70巻、第12号、1419～1425頁（2001年）に記載されている低分子発光材料及び高分子発光材料などを例示することができる。この中でも、特に燐光発光材料は発光効率が高い点で好ましい。また、高分子系発光材料は素子作製プロセスが簡素化されるという点で好ましい。従って、燐光発光性高分子化合物は更に好ましい。

【0034】

本発明の有機発光素子の発光層として使用される燐光発光性高分子化合物としては、室温で燐光を発する高分子化合物であればその構造は特に限定はされない。具体的な高分子構造の最初の例としては、ポリ（p-フェニレン）類、ポリ（p-フェニレンビニレン）類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリピリジン類などの共役系高分子構造を骨格とし、これに燐光発光部位（代表的なものとしては、後述の遷移金属錯体または希土類金属錯体の一価基または二価基を例示できる）が結合した高分子構造を挙げることができる。これらの高分子構造において、燐光発光部位は主鎖に組み込まれていても側鎖に組み込まれていてもよい。

【0035】

燐光発光性高分子化合物の高分子構造の別の例としては、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン類などの非共役系高分子構造を骨格とし、これに燐光発光部位が結合した高分子構造を挙げることができる。これらの高分子構造において、燐光発光部位は主鎖に組み込まれていても側鎖に組み込まれていてもよい。

燐光発光性高分子化合物の高分子構造の更に別の例としては、燐光発光部位を有するデンドリマーを挙げることができる。この場合、燐光発光部位はデンドリマーの中心核、分岐部分、末端部分のいずれの部分に組み込まれていてもよい。

【0036】

また、上記の高分子構造においては、共役系または非共役系の骨格に結合した燐光発光部位から燐光が発せられるものであるが、共役系または非共役系の骨格自体から燐光が発せられるものであってもよい。本発明の有機発光素子に用いられる燐光発光性高分子化合物としては、材料設計に自由度がある点、燐光発光を得ることが比較的容易な点、合成が容易な点、溶媒への溶解性が高く塗布溶液の調製が容易な点などから、非共役系高分子構造を骨格とし、これに燐光発光部位が結合した高分子（以下、非共役系燐光発光性高分子と呼ぶ。）が好ましい。

【0037】

上記の非共役系燐光発光性高分子は、燐光発光性部位とキャリア輸送性部位から構成されるが、代表的な高分子構造としては図2に示すように、燐光発光性部位とキャリア輸送性部位の結合状態によって、（1）燐光発光性部位とキャリア輸送性部位とが共に高分子

の主鎖内にある場合、(2) 燐光発光性部位は高分子の側鎖にありキャリア輸送性部位は高分子の主鎖内にある場合、(3) 燐光発光性部位は高分子の主鎖内にあり、キャリア輸送性部位は高分子の側鎖にある場合、(4) 燐光発光性部位とキャリア輸送性部位が共に高分子の側鎖にある場合を例示することができる。また、上記の高分子構造は架橋構造を有していてもよい。

【0038】

上記の非共役系燐光発光性高分子は、燐光発光性部位として2種類以上のものを有してもよい（それぞれ主鎖内にあっても側鎖にあってもよい）、また、キャリア輸送性部位として2種類以上のものを有していてもよい（それぞれ主鎖内にあっても側鎖にあってもよい）。

上記の非共役系燐光発光性高分子の分子量は、重量平均分子量で1000～100000が好ましく、5000～50000がより好ましい。

上記の燐光発光性部位としては、室温で燐光を発光する化合物の一価基または二価基以上の多価基を用いることができるが、遷移金属錯体または希土類金属錯体の一価基または二価基が好ましい。上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属は、周期律表の第一遷移元素系列、すなわち原子番号21のScから30のZnまで、第二遷移元素系列、すなわち原子番号39のYから48のCdまで、第三遷移元素系列、すなわち原子番号72のHfから80のHgまでを含む。また、上記の希土類金属錯体に使用される希土類金属は、周期律表のランタノイド系列すなわち原子番号57のLaから71のLuまでを含む。

【0039】

また、上記の遷移金属錯体及び希土類金属錯体に使用できる配位子としては、G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry* (Plenum Press, 1987)、山本明夫「有機金属化学基礎と応用」（裳華房、1982）に記載の配位子などを例示することができる。中でも、ハロゲン配位子、含窒素ヘテロ環配位子（フェニルピリジン系配位子、ベンゾキノン系配位子、キノリノール系配位子、ビピリジル系配位子、ターピリジン系配位子、フリジン系配位子、ジケトン配位子（アセチルアセトン配位子、ジビバロイルエナントロリン系配位子等）、カルボン酸配位子（酢酸配位子等）、リン配位子（トリフェニルホスメタン配位子等）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、及びシアノ配位子が好ましい。また、1つの金属錯体に複数の配位子を含んでいてもよい。また、上記の金属錯体として二核錯体あるいは多核錯体を使用することもできる。

【0040】

上記のキャリア輸送性部位としては、ホール輸送性化合物、電子輸送性化合物またはホール及び電子の両方を輸送するバイポーラー性化合物の一価基または二価基以上の多価基を用いることができる。ホール輸送性のキャリア輸送部位としては、カルバゾール、トリフェニルアミン、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'--(3-メチルフェニル)-フェニルアミン、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'--(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミン) の一価基または二価基などを例示することができる。また、電子輸送性のキャリア輸送性部位としては、A1q₃ (トリスアルミニウムキノリノール) などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアミン誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体の一価基または二価基などを例示することができる。また、バイポーラー性のキャリア輸送部位としては、CBP (4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-4-フェニル) の一価基または二価基などを例示することができる。

【0041】

本発明の有機発光素子においては、上記の燐光発光性高分子化合物のみで発光層を形成することができる。また、燐光発光性高分子化合物のキャリア輸送性を補うために他のキャリア輸送性化合物を混合して組成物とし、これで発光層を形成することができる。すなわち、燐光発光性高分子化合物がホール輸送性の場合には電子輸送性化合物を混合することができ、また燐光発光性高分子化合物が電子輸送性の場合にはホール輸送性化合物を混

合することができる。ここで、燐光発光性高分子化合物に混合するキャリア輸送性化合物は低分子化合物及び高分子化合物のいずれでもよい。

【0042】

上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる低分子のホール輸送性化合物としては、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、 α -NPD (4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、m-MT DATA (4, 4', 4'-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)などのトリフェニルアミン誘導体を始めとする既知のホール輸送材料を例示することができる。また、上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる高分子のホール輸送性化合物としては、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などを例示することができる。

【0043】

一方、上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる低分子の電子輸送性化合物としては、Alq₃ (トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体などを例示することができる。また、上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる高分子の電子輸送性化合物としては、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなどを例示することができる。

【0044】

また、上記の燐光発光性高分子化合物を成膜して得られる膜の物性等を改良する目的で、燐光発光性高分子化合物の発光特性に直接的には関与しない高分子化合物を混合して組成物とし、これを発光材料として用いることもできる。一例を挙げると、得られる膜に柔軟性を付与するために、PMMA (ポリメチルメタクリレート) やポリカーボネートを混合することができる。

発光層の厚さは1 nm～1 μ mが好ましく、5 nm～300 nmがより好ましく、10 nm～100 nmがより一層好ましい。

【0045】

本発明の有機発光素子において、ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては、TPD (N, N'-ジメチル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、 α -NPD (4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、m-MT DATA (4, 4', 4'-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾールなどの既知の低分子系ホール輸送材料を例示することができる。また、高分子系ホール輸送材料も使用することができ、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物、更にポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレンなどの高分子材料を例示することができる。これらのホール輸送材料は単独で用いることもできるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは1 nm～5 μ mが好ましく、5 nm～1 μ mがより好ましく、10 nm～500 nmがより一層好ましい。

【0046】

本発明の有機発光素子において、電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Alq₃ (トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体などの既知の低分子系電子輸送材料を例示することができる。また、高分子系電子輸送材料も使用することができ、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなどを例示するこ

とができる。これらの電子輸送材料は単独で用いることもできるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さとしては $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ がより一層好ましい。

【0047】

上記の発光層に用いられる発光性高分子化合物、ホール輸送層に用いられるホール輸送材料及び電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、それぞれ単独で各層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示することができる。

上記の発光層、ホール輸送層及び電子輸送層法は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、インクジェット法、スピンドルコーティング法、ディップコーティング法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などにより形成することができるが、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着法及び電子ビーム蒸着法が用いられ、高分子化合物の場合は主にインクジェット法、スピンドル法が用いられる。

【0048】

また、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、発光層の陰極側に隣接してホール・ブロック層が設けられてもよい。これには発光材料より HOMO 準位の深い化合物を用いることができ、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、アルミニウム錯体などを例示することができる。

更に、励起子（エキシトン）が陰極金属で失活することを防ぐ目的で、発光層の陰極側に隣接してエキシトン・ブロック層が設けられてもよい。これには発光材料より励起三重項エネルギーの大きな化合物を用いることができ、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、アルミニウム錯体などを例示することができる。

【0049】

本発明の有機発光素子に使用できる陽極材料としては、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリビロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料を例示することができる。この透明導電材料による電極の表面抵抗は $1 \sim 50\text{ }\Omega/\square$ （オーム/スクエア）であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができる。陽極の厚さは $50 \sim 300\text{ nm}$ が好ましい。

【0050】

本発明の有機発光素子の陰極材料としては、仕事関数が低く且つ化学的に安定なものが使用され、Al、MgAg合金、AlLiやAlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などの既知の陰極材料を例示することができるが、化学的安定性を考慮すると仕事関数は 2.9 eV 以上であることが好ましい。これらの陰極材料の成膜方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができる。陰極の厚さは $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 500\text{ nm}$ がより好ましい。

【0051】

また、陰極から有機層への電子注入障壁を下げる目的で、陰極バッファー層として、陰極より低仕事関数の金属層を陰極と陰極に隣接する有機層の間に挿入してもよい。このような目的に使用できる低仕事関数の金属としては、アルカリ金属では Na、K、Rb、Cs を、アルカリ土類金属では Sr、Ba を、希土類金属では Pr、Sm、Eu、Yb 等を挙げることができる。また、陰極より低仕事関数であれば、合金または金属化合物も使用することができる。これらの陰極バッファー層の成膜方法としては、蒸着法やスパッタ法などを用いることができる。陰極バッファー層の厚さは $0.05 \sim 5\text{ nm}$ が好ましく、 $0.1 \sim 20\text{ nm}$ がより好ましく、 $0.5 \sim 10\text{ nm}$ がより一層好ましい。

【0052】

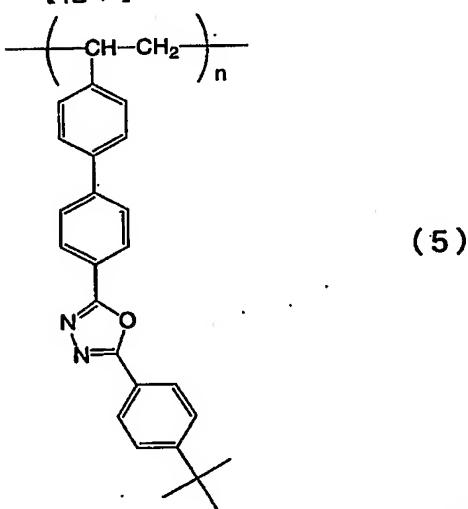
更に、陰極バッファー層は、上記の低仕事関数の物質と電子輸送材料の混合物として形成することもできる。なお、ここで用いられる電子輸送材料は前述の電子輸送層に用いられる。

) - a c a c] 29 mg (0.04 mmol), AIBN 13 mg (0.08 mmol) を脱水トルエン 40 ml に溶解させ、さらに 1 時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を 80 °C まで昇温し、重合反応を開始させ、そのまま 8 時間搅拌した。冷却後、反応液をメタノール 250 ml 中に滴下して重合物を沈殿させ、ろ過により回収した。さらに、回収した重合物をクロロホルム 25 ml に溶解させ、この溶液をメタノール 250 ml 中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60 °C で 12 時間真空乾燥させることにより目的物である poly (VCz-co-IrPA) 1.14 g を得た (回収率 72 %)。この重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は 4800、重量平均分子量は 11900 であった (GPC 測定による)。また、発光発光性部位である Ir 錯体部分の含有量は 0.62 mol % であった (ICP 元素分析による)。

【0058】

合成例 4：電子輸送性高分子化合物：polyPBD (下記構造式 (5)) の合成

【化7】



特開平 10-1665 号公報に開示された方法に従って合成を行い、polyTPD を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は 32400、重量平均分子量は 139100 であった (GPC 測定による)。

【0059】

実施例 1：自己ドープ型ポリイソチアナフテン薄膜の表面抵抗と導電率
合成例 1 で合成した polySITN の 1 質量 % 水溶液を作製し、ガラス基板上にスピンコーラー (3000 rpm、60 秒) で塗布し、140 °C で 30 分乾燥を行った。その結果、膜厚 30 nm の薄膜が得られた。Megaresta Model HT-301 (シンド静電気社製) を用いてこの薄膜の表面抵抗を測定したところ $6 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。この値から導電率は 1.8 S/cm と計算された。

【0060】

実施例 2：自己ドープ型ポリイソチアナフテンを陽極バッファー層とする有機発光素子 (蛍光発光) の作製と発光特性

25 mm 角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅 4 mm の 2 本の ITO 電極がストライプ状に形成された ITO (酸化インジウム錫) 付き基板 (ニッポ電機製) を用いて有機発光素子を作製した。はじめに、陽極バッファー層を形成するための塗布溶液を調製した。すなわち、合成例 1 で合成した polySITN の 1 質量 % 水溶液を作製した。なお、この塗布溶液の pH は 4.4 であった。この塗布溶液を ITO 付き基板上にスピンコーラー (3000 rpm、30 秒) で塗布し、140 °C で 30 分乾燥を行い、陽極バッファー層を形成した。得られた陽極バッファー層の膜厚は約 30 nm であった。次に、発光層を形成するための塗布溶液を調製した。すなわち、ポリ (2-メトキシ-5-(2'-エチル

ヘキシリオキシ) - 1, 4-フェニレンビニレン) (以下、MEH-PPVと略す。) (American Dye Source Inc. 製, ADS100RE) 45mg をテトラヒドロフラン (和光純薬工業製、特級) 2955mg に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μm のフィルターでろ過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファー層上に、調製した塗布溶液をスピンドルコート法により、回転数3000r.p.m.、塗布時間30秒の条件で塗布し、140℃で30分間乾燥を行い、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約100nm であった。次に発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、カルシウムを蒸着速度0.1nm/s で25nm の厚さに蒸着し、続いて、陰極としてアルミニウムを蒸着速度1nm/s で250nm の厚さに蒸着した。なお、セシウムとアルミニウムの層は、陽極の延在方向に対して直交する2本の幅3mm のストライプ状に形成した。最後に、アルゴン雰囲気中において、陽極と陰極とにリード線を取り付けて、1枚の基板当たり縦4mm×横3mm の有機発光素子を4個作製した。(株)アドバンテスト社製プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143 を用いて上記有機EL素子に電圧を印加して発光させ、その発光輝度を(株)トプコン社製輝度計 BM-8 を用いて測定した。その結果、最大輝度、最大外部量子効率、初期輝度100cd/m²からの輝度半減寿命は表1 のようになつた(1枚の基板中の4個の素子の平均値)。

【0061】

実施例3: 自己ドープ型ポリイソチアナフテンを陽極バッファー層とする有機発光素子(発光発光)の作製と発光特性

発光層の形成を以下のようにする以外は実施例2と同様にして有機発光素子を作製し、発光特性の評価を行つた。すなわち、合成例3で合成したpoly (VCz-co-IRPA) 63.0mg、合成例4で合成したpoly PBD 27.0mg をトルエン (和光純薬工業製、特級) 2910mg に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μm のフィルターでろ過して塗布溶液とした。この塗布溶液を陽極バッファー層上にスピンドルコーター(3000r.p.m.、30秒) で塗布し、140℃で30分乾燥を行い、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約80nm であった。その結果、最大輝度、最大外部量子効率、初期輝度100cd/m²からの輝度半減寿命は表1 のようになつた(1枚の基板中の4個の素子の平均値)。

【0062】

比較例1: ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸の混合体を陽極バッファー層とする有機発光素子(発光発光)の作製と発光特性

陽極バッファー層の形成を以下のようにする以外は実施例2と同様にして有機発光素子を作製し、発光特性の評価を行つた。すなわち、陽極バッファー層を形成するための塗布溶液としてポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸混合体の水溶液(バイエル社製、商品名「Baytron CH8000」)を使用した。なお、この塗布溶液は固形分濃度が2.8質量%であるが、この濃度が1質量%になるように水で希釈したときのpHは2.4であった。この塗布溶液をITO付き基板上にスピンドルコーター(3500r.p.m.、40秒)で塗布し、140℃で30分乾燥を行い、陽極バッファー層を形成した。得られた陽極バッファー層の膜厚は約50nm であった。その結果、最大輝度、初期輝度100cd/m²からの輝度半減寿命は表1 のようになつた(1枚の基板中の4個の素子の平均値)。

【0063】

比較例2: ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸の混合体を陽極バッファー層とする有機発光素子(発光発光)の作製と発光特性

発光層の形成を以下のようにする以外は比較例1と同様にして有機発光素子を作製し、発光特性の評価を行つた。すなわち、合成例3で合成したpoly (VCz-co-IRPA) 63.0mg、合成例4で合成したpoly PBD 27.0mg をトルエン (和光純薬工業製、特級) 2910mg に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μm のフィルターでろ過して塗布溶液とした。この塗布溶液を陽極バッファー層上にスピンドルコーター(3000r.p.m.、30秒) で塗布し、140℃で30分乾燥を行い、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約80nm であった。その結果、最大輝度、最大外部量子効率、初期輝度100cd/m²からの輝度半減寿命は表1 のようになつた(1枚の基板中の4個の素子の平均値)。

²からの輝度半減寿命は表1のようになつた(1枚の基板中の4個の素子の平均値)。

【0064】

比較例3:自己ドープ型ポリアニリンを陽極バッファー層とする有機発光素子(蛍光発光)の作製と発光特性

陽極バッファー層の形成を以下のようにする以外は実施例2と同様にして有機発光素子を作製し、発光特性の評価を行つた。すなわち、陽極バッファー層を形成するための塗布溶液としてポリ(アニリンスルホニックアシッド)(以下、polySANと略す)水溶液(Sigma-Aldrich Japan K.K.製)を使用した。なお、この塗布溶液は固形分濃度が5質量%であるが、この濃度が1質量%になるように水で希釈したときのpHは2.5であった。この塗布溶液をITO付き基板上にスピンドル(5000 rpm、30秒)で塗布し、140°Cで30分乾燥を行い、陽極バッファー層を形成した。得られた陽極バッファー層の膜厚は約60 nmであった。その結果、最大輝度、初期輝度100 cd/m²からの輝度半減寿命は表1のようになつた(1枚の基板中の4個の素子の平均値)。

【0065】

比較例4:自己ドープ型ポリアニリンを陽極バッファー層とする有機発光素子(燐光発光)の作製と発光特性

発光層の形成を以下のようにする以外は比較例3と同様にして有機発光素子を作製し、発光特性の評価を行つた。すなわち、合成例3で合成したpoly(VCz-co-IrPA) 63.0 mg、合成例4で合成したpolyPBD 27.0 mgをトルエン(和光純薬工業製、特級) 2910 mgに溶解し、得られた溶液を孔径0.2 μmのフィルターでろ過して塗布溶液とした。この塗布溶液を陽極バッファー層上にスピンドル(3000 rpm、30秒)で塗布し、140°Cで30分乾燥を行い、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約80 nmであった。その結果、最大輝度、最大外部量子効率、初期輝度100 cd/m²からの輝度半減寿命は表1のようになつた(1枚の基板中の4個の素子の平均値)。

【0066】

【表1】

実施例 比較例	陽極バッファー層	発光層	最高輝度 (cd/m ²)	最高外部量子効率(%)	輝度半減寿命 (hr@100cd/m ²)
実施例2	polySITN	MEH-PPV	7,200	2.1	3,900
実施例3	polySITN	poly(VCz-co-IrPA) +polyPBD	14,700	5.2	48
比較例1	Baytron CH8000	MEH-PPV	4,100	1.4	1,900
比較例2	Baytron CH8000	poly(VCz-co-IrPA) +polyPBD	8,300	3.7	22
比較例3	polySAN	MEH-PPV	3,800	1.2	1,800
比較例4	polySAN	poly(VCz-co-IrPA) +polyPBD	6,500	3.1	17

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の陽極バッファー層用重合体を用いることにより、外来ドーパントによる発光層の劣化が抑えられ、且つ高効率発光を兼ね備えた有機発光素子を提供することが可能となる。

また、陽極バッファー層形成用の塗布液の酸性度が低いため、有機発光素子の生産プロ

セスへの負荷が軽くなる効果もある。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本発明の有機発光素子例の断面図である。

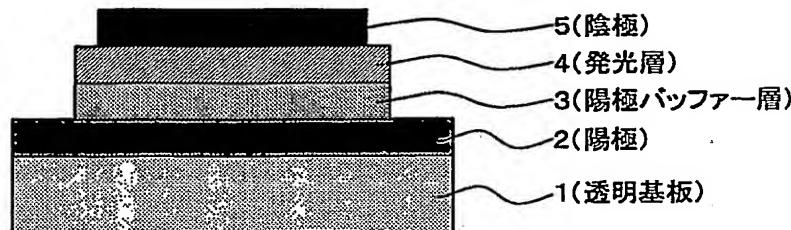
【図2】本発明の有機発光素子に用いられる非共役系燐光発光性高分子の高分子構造の例である。

【符号の説明】

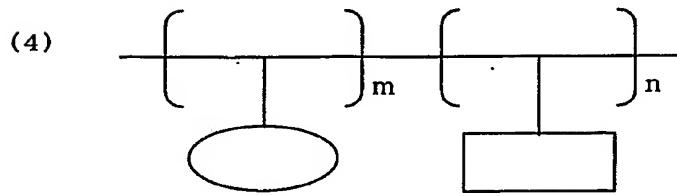
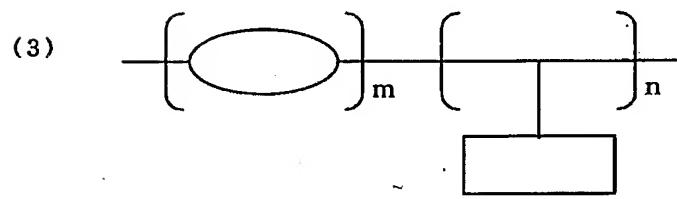
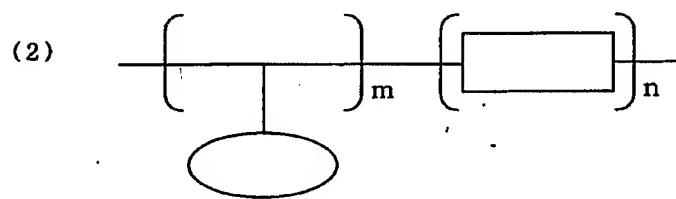
【0069】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファー層
- 4 発光層
- 5 陰極

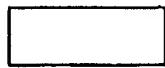
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



： 発光発光性部位



： キャリア輸送性部位